

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-009450

(43)Date of publication of application : 17.01.1986

(51)Int.Cl.

C08L 25/04

C08K 5/53

C08L 71/04

(21)Application number : 59-129205

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1984

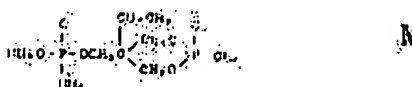
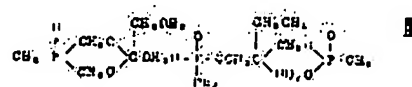
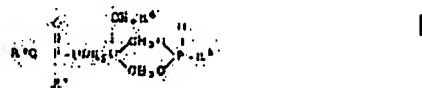
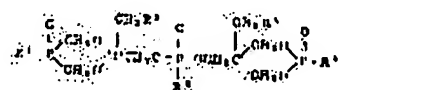
(72)Inventor : TSUNETANI MASAMI
UEDA SUMIO

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To give excellent flame retardancy without deteriorating the excellent characteristics of each component resin, by incorporating specified phosphonate compounds into a resin composition comprising a polyphenylene ether resin and a styrene resin.

CONSTITUTION: A phosphonate compound of formula I (where R1, R2, R3, R4, and R5 each are a 1W4C alkyl, phenyl or phenoxy) (e.g. a compound of formula II) or a phosphonate compound of formula III (where R6 is a 1W4C alkyl or phenyl; R7, R8, and R9 each are a 1W4C alkyl, phenyl or phenoxy) (e.g. compound of formula IV) solely or in combination with the other or also with an aromatic phosphate (e.g. triphenyl phosphate) in an amount of 0.2W20pts.wt. are incorporated into 100pts.wt. resin composition comprising a polyphenylene ether resin and a styrene resin to give an aimed flame retardant resin composition.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-9450

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

厅内整理番号

④公開 昭和61年(1986)1月17日

C 08 L 25/04

CAE

7602-4 J

6681-4J

8319-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑤発明の名称 難燃性樹脂組成物

②特 願 昭59-129205

②出 願 昭59(1984)6月25日

⑦發明者常谷正己

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑦發明者 上田 純生

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑦出願人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

②代理人 弁理士 豊田 啓雄

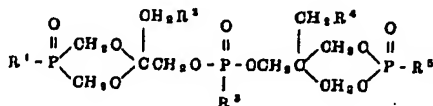
明 細 書

1. 発明の名称

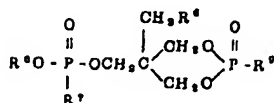
難燃性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(II) ポリフェニレンエーテル系樹脂と、ステレン系樹脂よりなる樹脂組成物 100重量部に対し、一般式(A)



(R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 は炭素数 1~4 のアルキル基、又はフェニル基、又はフェノキシ基を示す。) 或は、一般式(B)

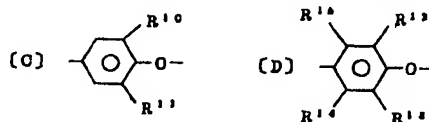


(R^oは炭素数1~4のアルキル基、又はフェニル

基を示し、 R^1 , R^2 , R^3 は炭素数 1~4 のアルキル基、又はフェニル基、又はフェノキシ基を示す。）

で扱われるホスホネート化合物を単独或は併用
或は更に芳香族リン酸エステルと併用して0.2～
20重量部配合せしめた難燃性樹脂組成物。

(2) ポリフェニレンエーテル系樹脂が、式



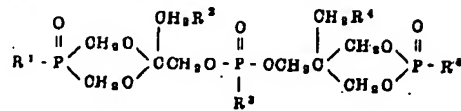
(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は炭素数1～4のアルキル基、アリール基、ハロゲン、水素等の一価の残基であり、 R^{14} 、 R^{15} は同時に水素ではない。)を繰り返し単位とし、構成単位が、[O]又は、[O]および[D]からなる単独重合体、あるいは共重合体である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(3) ポリフェニレンエーテル系樹脂が、ポリ
(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル
である特許請求の範囲第2項記載の組成物。

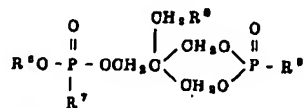
のである。

(問題点を解決するための手段及び作用)

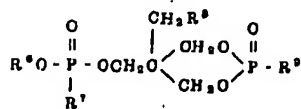
本発明は、一般式(A)：



($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$ は炭素数1～4のアルキル基、又はフェニル基、又はフェノキシ基を示す。)或は、一般式(B)

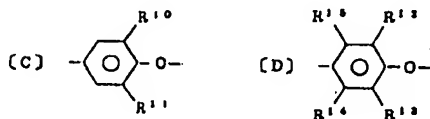


(R^6 は炭素数1～4のアルキル基、又はフェニル基を示し、 $\text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9$ は炭素数1～4のアルキル基、又はフェニル基、又はフェノキシ基を示す。)で表わされるホスホネート化合物を単独或は併用、或は更に芳香族リン酸エステルと併用して、ポリフェニレンエーテル系樹脂と、スチレン系樹脂よりなる樹脂組成物に配合した時、極めて優れた難



(R^6 は炭素数1～4のアルキル基、又はフェニル基を示し、 $\text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9$ は炭素数1～4のアルキル基、又はフェニル基、又はフェノキシ基を示す。)で表わされるホスホネート化合物を単独或は併用或は更に芳香族リン酸エステルと併用して0.2～20重量部配合せしめた難燃性樹脂組成物が提供される。

本発明にいうポリフェニレンエーテル系樹脂とは、一般式

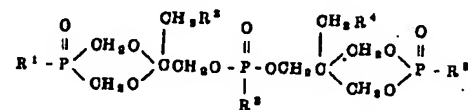


(式中、 $\text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}, \text{R}^{14}, \text{R}^{15}$ は炭素数1～4のアルキル基、アリール基、ハロゲン、水素等の一価の残基であり、 $\text{R}^{14}, \text{R}^{15}$ は同

燃性が付与される事を見出したことに基きなされたものである。

更に本発明は、芳香族リン酸エステルを単独で配合した場合に見られる様な、熱変形温度の低下や、有機ハロゲン化合物、若しくは有機ハロゲン化合物と三酸化アンチモンを併用し配合した場合に見られる様な、耐衝撃性の低下、熱安定性の低下という、樹脂を難燃化する事により生ずる熱的、機械的物性の低下を引き起こす事なく、難燃化を達成できる樹脂組成物を提供する。

すなわち、本発明によればポリフェニレンエーテル系樹脂と、スチレン系樹脂よりなる樹脂組成物100重量部に対し、一般式(A)

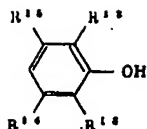


($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$ は炭素数1～4のアルキル基、又はフェニル基、又はフェノキシ基を示す。)或は、一般式(B)

時に水素ではない。)を繰返し単位とし、構成単位が(C)又は、(C)および(D)からなる単独重合体、あるいは共重合体が使用できる。

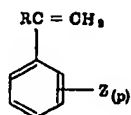
ポリフェニレンエーテル樹脂の単独重合体の代表例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-nプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ-nプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-nブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ビドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル等のホモポリマーが挙げられる。

ポリフェニレンエーテル共重合体は、一般式



(ここに R^{13} , R^{14} , R^{15} は前記と同一の意味を有する。)で表わされる2,3,6-トリメチルフェノール等のアルキル置換フェノールと例えば、0-クレゾール等とを共重合して得られるポリフェニレンエーテル構造を主体としてなるポリフェニレンエーテル共重合体を包含する。

本発明に使用し得るスチレン系樹脂は、具体的には、次式：



(式中、Rは水素、低級アルキルまたはハロゲンを示し、Zはビニル、水素、塩素および低級アルキルよりなる群から選択され、pは0～5の整数である)で表わされる化合物から誘導されるポリマー単位を少なくとも25重量%有するものであ

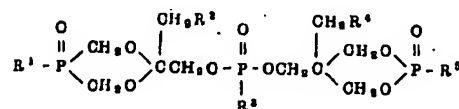
る。本明細書で使用する用語「スチレン系樹脂」は、上記の式で定義され、例示すると、ホモポリマー、例えばポリスチレンおよびポリクロロスチレン、変性ポリスチレン、例えばゴム変性ポリスチレンならびにスチレン含有コポリマー、例えばスチレン-アクリロニトリルコポリマー(SAN)、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー(ABS)、ポリα-メチルスチレン、エチルビニルベンゼンとジビニルベンゼンのコポリマーなどを包含する。

本発明に好適なスチレン樹脂成分は、ゴム変性耐衝撃性スチレン樹脂、例えば天然または合成ゴムで変性されたポリスチレンである。尚、ここで言うゴム変性耐衝撃性スチレン樹脂とは、ゴムにスチレンをグラフト重合したもの及び単にゴムと、ポリスチレンを機械的に混練したものを包括する。変性用合成ゴムは、例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、ジエンと他のコモノマー、例えばスチレン、アクリロニトリル、アクリル酸エステルなどによりなり、A-B-AおよびA-B型(A

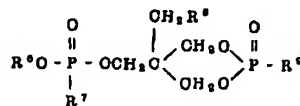
はビニル芳香族、例えばスチレン、Bはジエン、例えばブタジエン)のブロックコポリマーを含むゴム状コポリマーならびにエチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)ゴムなどである。ポリスチレンをブタジエンゴムで変性するのが最も好適である。

本発明では、ポリフェニレンエーテル系樹脂とスチレン系樹脂の混合比は任意で良いが、好ましくは、ポリフェニレンエーテル系樹脂90～10重量部に対し、スチレン系樹脂10～90重量部が良く、更に好ましくは、ポリフェニレンエーテル系樹脂70～30重量部に対し、スチレン系樹脂30～70重量部が良い。ポリフェニレンエーテル系樹脂が90重量部以上では、該樹脂とスチレン系樹脂の混合組成物の加工性が極めて低下し実用的でなく、またスチレン系樹脂が90重量部以上では、熱変形強度が充分満足のゆくものとならない。

また本発明に用いるホスホネート化合物は、一般式(A)



(R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 は炭素数1～4のアルキル基、又はフェニル基、又はフェノキシ基を示す。)或は、一般式(B)



(R^7 は炭素数1～4のアルキル基、又はフェニル基を示し、 R^8 , R^9 , R^{10} は炭素数1～4のアルキル基、又はフェニル基、又はフェノキシ基を示す。)で表わされるホスホネート化合物を単独或は併用して用いるが、 $R^1 \sim R^{10}$ がメチル基である場合が最も代表的である。

本発明にいう、芳香族リン酸エステルとは、代表例として、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、トリキシレニルフォス

フェート、クレシルジフェニルフォスフェート、キシレニルジフェニルフォスフェート等があげられる。

又、本発明では、ポリフェニレンエーテル系樹脂とスチレン系樹脂よりなる樹脂組成物100重量部に対し、一般式(A)及び一般式(B)で表わされるホスホネート化合物を単独或は併用、或は更に芳香族リン酸エステルと併用して0.2~20重量部配合する訳だが、0.2重量部以下では、樹脂に難燃性を付与できず、また20重量部以上では、樹脂を成型加工した時、成型品の外観を劣悪にしたり、耐衝撃性を低下させ好ましくない。

また、樹脂を安定化するために通常用いる、酸化防止剤、紫外線吸収剤やその他の安定剤を配合したり、樹脂を強化するためにガラス繊維やその他の無機フィラーを用いる事は本発明を妨げるものではない。

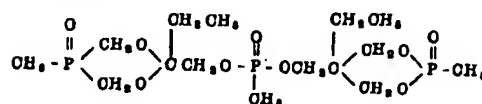
本発明の難燃化樹脂組成物の製造方法は、通常樹脂を溶解、可塑化し、造粒、加工する如何なる方法を用いても良い。例えば、ポリフェニレンエ

ーテル系樹脂、スチレン系樹脂、一般式(A)及び一般式(B)で示されるホスホネート化合物、芳香族リン酸エステルをドライブレンドし、押出機、加熱ロール、パンパリーミキサー、ニーダー等を用い、樹脂を熔融せしめ、ホスホネート化合物を分散させる方法や、ペント付押出機を用いて、ペント孔より、ホスホネート化合物を添加する方法等によつてもよい。

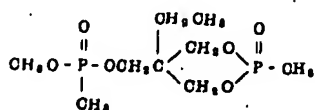
以下に、本発明を一層明確にするために、実施例を挙げて説明するが、本発明はこれにより範囲を限定されるものではない。

実施例1~3

30℃におけるクロロホルムの溶液(5wt/Vol%)の固有粘度が0.60dl/gのポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルと、ポリブタジエンを14重量%含むゴム変性ポリスチレンと式(B)



及び式(P)



で示されるホスホネート化合物を、表-1に示す配合にて、ヘンシェルミキサーで混合した後、真空ペント付二軸押出機を用いて、280℃にて溶解押出を行ないペレットを得た。このペレットを用いて280℃にて射出成形を行ない試験片を得、これを用いて、Underwriters Laboratory (UL) Bulletin 94に従つて、1.6mm厚試験片の火炎遅延性を評価した。またASTM規格に従つて物性を評価した。結果を表-1に示す。表-1より明らかな様に、該組成物は良好な難燃性を示し、更にホスホネート化合物を混合する事による耐熱性の低下はなかつた。

比較例1

実施例1と同様のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ゴム変性ポリスチレン

を、表-1に示す配合にて、混合、造粒、成形し、評価した結果を比較例として、表-1に示す。

比較例2

実施例1と同様のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ゴム変性ポリスチレンに加え、トリフェニルフォスフェートを表-1に示す配合にて、混合、造粒、成形し、評価した結果を比較例として、表-1に示す。

実施例4~7、比較例3、4

実施例1と同様のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ゴム変性ポリスチレン、ホスホネート化合物を用い、表-2に示す配合にて、実施例1と同様の方法で混合、造粒、成形し評価した結果を表-2に示す。

ホスホネート化合物0.2部以上の配合では良好な自己消火性を示すが、0.1部では作用効果は現われなかつた。

実施例8~11、比較例5

実施例1と同様のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ホスホネート化合物に

加え、ポリブタジエン含有量40wt%及びAN含有量15wt%のエマルジョンタイプAB8樹脂を表-3に示す配合にて、実施例1と同様の方法で混合、造粒、成形し、評価した結果を表-3に示す。尚、成形品外観の評価は、アイゾット衝撃試験用の供試体を肉眼で観察し、評価したものである。

ホスホネート化合物の配合が10部、15部、20部では、良好な自己消火性、耐衝撃性、外観を示すが、配合が25部になると、耐衝撃性が大幅に低下し、外観も不良になつてくる。

実施例12~14

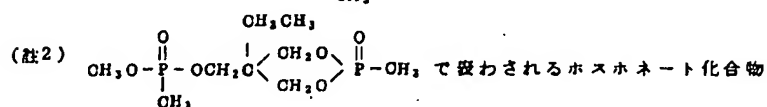
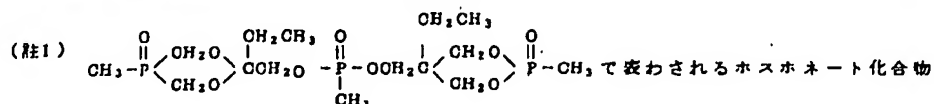
実施例8と同様のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フエニレン)エーテル、AB8樹脂、ホスホネート化合物に加え、ポリスチレン(旭化成スタイロンGP680)及びトリフェニルホスフェートを表-4に示す配合にて、実施例1と同様の方法で、混合、造粒、成形し、評価した結果を表-4に示す。尚作業性の評価は、ホッパーから押出機への輸送性をもつて評価した。

表中のホスホネート化合物は常温では粘潤な液

状なので、樹脂に対し大量に配合してゆくと、樹脂同士が凝集してしまうブロッキング現象や、それにより、ホッパーから押出機へ輸送する間に、配合組成物の移動性が悪くなるブリッジ現象が生じてくる。表-4からも明らかな様に、トリフェニルホスフェートを併用する事により、良好な自己消火性を保持しつつ、作業性を改良する事ができる。

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
配合組成					
ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フエニレン)エーテル	50	50	50	50	50
ゴム変性ポリスチレン	50	50	50	50	50
(重量部) ホスホネート化合物(註1)	3	—	1.5	—	—
“ (註2)	—	3	1.5	—	—
トリフェニルホスフェート	—	—	—	—	6
UL-94(註3) 平均燃焼秒数	13	10	8	全焼滴下	15
自己消火時間 最大燃焼秒数	22	18	15	—	25
(秒) UL-94規格	V-1	V-1	V-1	—	V-1
加熱変形温度(℃) (註4)	122	121	122	122	106



(註3) 1.6 mm bar

(註4) ASTM D 648 18.5 kg/cm²

表 - 4

	実施例 12	実施例 13	実施例 14
ポリ(2,6-ジメチル-1,4- フェニレン)エーテル	30	50	50
配合組成 AB6 樹脂	50	50	50
(重量部) ポリスチレン樹脂	20	—	—
ホスホネート化合物 (注1)	20	20	10
トリフェニルホスフェート	—	—	10
UL-94 (注2) 平均燃焼秒数	12	3	6
自己消火時間 最大燃焼秒数	21	7	9
(秒) UL-94 規格	V-1	V-0	V-0
作業性 (注3)	良	可	良
加熱変形温度 (°C) (注4)	101	125	101

(注1) 表-1 脚註2と同じ (注2) 1.6 mm bar

(注3) ホッバーから押出機への輸送性 良:問題なし。可:ブリッジ現象がたまに生じる。

表 - 2

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 3	比較例 4
ポリ(2,6-ジメチル-1,4- フェニレン)エーテル	80	80	80	80	80	80
配合組成	20	20	20	20	20	20
(重量部) ホスホネート化合物 (注1)	0.5	0.2	—	0.1	0.1	—
ホスホネート化合物 (注2)	—	—	0.2	0.1	—	0.1
UL-94 (注3) 平均燃焼秒数	7	18	15	12	空焚	全燃
自己消火時間 最大燃焼秒数	13	25	22	22	—	—
(秒) UL-94 規格	V-1	V-1	V-1	V-1	—	—

(注1) 表-1 脚註1と同じ

(注2) 表-1 脚註2と同じ

(注3) 3.2 mm bar

表 - 3

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 5
ポリ(2,6-ジメチル-1,4- フェニレン)エーテル	50	50	50	50	50
配合組成 AB8 樹脂	50	50	50	50	50
(重量部) ホスホネート化合物 (注1)	10	15	20	10	25
ホスホネート化合物 (注2)	—	—	—	10	—
UL-94 (注3) 平均燃焼秒数	10	6	3	3	2
自己消火時間 最大燃焼秒数	22	15	7	6	5
(秒) UL-94 規格	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0
アイソプロト衝撃値 (kg·cm/cm) (注4)	35	33	31	32	18
成形品外観 (注5)	良	良	良	良	不良 フロー あり

(注1) 表-1 脚註1と同じ (注2) 表-1 脚註2と同じ (注3) 1.6 mm bar

(注4) ASTM D 256 6.4mm ノッチ付 23°C (注5) アイソプロト衝撃用試験片の肉厚に
よる試験結果

(発明の効果)

本発明の樹脂組成物にあつては、上記のように、ポリフェニレンエーテル系樹脂と、スチレン系樹脂の各々の優れた性能を損うことなく、優れた難燃性を付与することができ、工業的意義は大きい。

出願人 旭化成工業株式会社

代理人 豊田 啓 雄

特開昭61-9450(7)